

상추의 재배 및 세척방법에 따른 Endosulfan과 Diniconazole의 잔류특성

구평태[†] · 이주현 · 나영란 · 이인숙 · 김경아 · 황인영 · 김찬희 · 강정미
농산물검사소

Residual Characteristic of Endosulfan and a Diniconazole in Lettuce by Cultivation and Washing Methods

Pyeong-Tae Ku[†], Ju-Hyeon Lee, Young-Ran Na, In-Suk Lee, Kyeong-A Kim, In-Yeong Hwang, Chan-Hee Kim and Jung-Mi Kang
Office of Agricultural Products Inspection

Abstracts

This study was conducted to experiment the removal rates of 2 pesticides in lettuce during cultivated field and storage by washing materials. As result, the removal rates of Endosulfan and Diniconazole for cultivated field were 5.43%, 18.87% (1 day), 19.73%, 31.92% (3 days), 57.52%, 66.84% (7 days), 73.04% and 77.43% (15 days), respectively. At the top of the lettuce removal rates were appeared a little high than the bottom. The removal rates of room temperature and cold storage for 5 days of 2 pesticides were 22.65%, 7.09% and 50.62%, 20.63%, respectively. The average removal rates of washing materials were detergent water>vinegar water>salt water>tap water. Diniconazole in lettuce showed the highest removal rates of washing by 2% detergent (71.87%).

Key words : Pesticides, removal rate, washing materials

서론

약은 농업 생산성을 높이고 농산물의 품질향상과 노동력 절감으로 농산물 증산에 결정적인 역할을 하는 반면, 농약잔류로 인한 인·축에 대한 위해 및 중독, 환경오염과 같은 여러 가지 피해를 발생시키기도 한다.

현재 각국에서 농약안전사용기준에 따라 작물별 사용농약, 사용시기, 사용량을 정하고 있으며, 한 사람이 평생 동안 매일 농약을 섭취해도 건강에 해가 없는 1일섭취허용량(ADI)을 근거로 농산물에 대한 잔류허용기준(MRLs)을 각국에서 정하여 농약을 관리하고 있다. 잔류농약 허용기준수는 우리나라가 425종, 미국 380종, Codex 163

종, EU 507종, 일본이 동물의약품을 포함하여 824종로 관리되고 있으나 최근 들어 기상조건의 변화, 병·해충 및 잡초의 내성증가 등으로 사용되는 농약의 양이 증가되어 안전한 농산물의 공급 및 관리에 어려움을 겪고 있다. 또한 농약을 오·남용할 경우 우리의 먹거리인 농산물에 과도하게 잔류하여 국민의 건강을 해칠수 있다.

농작물에 살포된 농약의 잔류성은 작물체 표면에 부착된 농약의 양에 의해 좌우되고, 수확한 농산물을 어떻게 보관하고 세척하느냐에 따라 잔류농약을 위해에서 벗어날 수 있다. 특히 국내에서 주로 식용으로 많이 섭취되는 상추는 엽채류로 재배 특성상 성장 속도가 빨라 연속으로 수확이 가능한 작물로 농약에 빈번히 노출되어 잔류 가능성이 높은 작물이다. 농작물 재배시 살포된 농약들은 작

[†] Corresponding author, E-mail : kkpptt@korea.kr

Tel : +82-51-327-8602, Fax : +82-51-327-8603

물체에 침투, 흡수되지만 대부분 시간이 지남에 따라 대기 중으로 확산, 강우에 의한 유실, 광분해, 미생물에 의한 분해로 작물 체내 대사작용 등으로 제거되거나 인위적으로 세척¹⁾, 가열, 조리 등으로 많은 양의 농약이 제거되는 것으로 보고된 바 있다.²⁻⁵⁾

이와 같이 농산물에 함유된 잔류농약을 제거하기 위해 조리나 취반, 양념첨가, 저장방법 및 세척방법에 따른 제거 효과 등을 연구하고 있다. 또한 잔류농약은 대부분 외피에 존재하여 흐르는 물로 세척하거나 외피를 제거하여 섭취할 경우 농약으로 인한 위해를 감소시킬수 있기에 효과적인 잔류농약 제거방법을 모색해야 할 것이다. 따라서 생식으로 섭취하는 상추는 세척하는 것만이 가장 효과적인 방법으로 본 연구는 경작지 시험포장에서 직접 상추를 재배하며 최근 2년간 부적합율이 가장 높았던 Endosulfan 및 Diniconazole 2종의 농약을 인위적으로 살포후 시료를 채취하여 수확일자별, 부위별 및 저장조건에 따른 농약의 잔류특성을 파악하여, 안전한 농산물 공급과 적절한 출하시기 자료를 제공하고 세척제 처리에 의한 농약 제거율을 조사하여 세척방법에 대한 정보를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

대상농약

대상작물에 인위적으로 처리한 농약은 유기염소계 살충제인 Endosulfan(지오리크스유제, 원제 35%, 유화제, 안정제, 용제 65%) 및 트리아졸계 살균제인 Diniconazole(빈나리수화제, 원제5%, 계면활성제, 보조제, 증량제 95%) 2종으로 시중 농약판매점에서 시판품을 구입하여 사용하였으며, 농약 정보는 Table 1과 같다.

대상작물

본 실험에 사용된 상추는 재배 및 저장조건 실험용으로 부산시내 K 종묘사의 토말린 품종을 모종 상태로 구입하여 사용하였고, 세척효과 실험에 사용된 상추는 시중에서 구입 후 사전 검사를 거쳐 공시재료로 사용하였으며, 식품공전의 식품 중 잔류농약 분석법에 따라 가식부만 취하여 사용하였다.

시약 및 표준품

Acetonitrile, n-Hexane 등 유기용매는 Merck제 잔류농약분석용 시약을 Endosulfan[α (96.0%), β (99.0%), sulfate(97.5%)], Diniconazole(93.5%) 농약표준품은 Dr. Ehrenstorfer GmbH사의 제품을 사용하였다.

시험포장

실험에 사용된 상추의 시험포장은 김해시 대동면 초정리 소재의 비닐하우스 1개동(20 m×6 m)을 사용하였고, 포장내 시험구 온도는 19-24℃, 통풍을 위해 비닐하우스를 약간 개봉시켜 습도를 55-70%로 유지시켰다.

상추재배

상추 재배는 비닐하우스 포장에 모종으로 구입하여 정식하였고, 재식밀도는 25 cm×25 cm이었으며 2일 간격으로 일반적인 경종법으로 토양에 물을 공급하여 정상적인 생육상태를 유지시켰으며, 정식 후 15일간 성장시켜 변질 및 등 실험재료로 부적당한 것을 제거하여 균일화 시킨 후 실험재료로 사용하였다.

Table 1. The characteristics of pesticides

Common name	Chemical name	MRLs* (mg/kg)	ADI** (mg/kg/day)
Endosulfan	6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin3-oxide	0.05~0.2	0.006
Diniconazole	(β E)- β -[(2,4-dichlorophenyl)methylene]- α -(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazole-1-ethanol	0.05~1.0	0.02

* Maximum Residue Limits

** Acceptable Daily Intake

농약처리

실험재료로 사용 가능한 상추에 Endosulfan 및 Diniconazole을 표준희석배수로 각각 40 mL / 20 L, 10 g / 20 L로 조절하여 두 농약을 혼합한 다음 배부식 분무기를 사용하여 상추가 젖을 정도로 균일하게 살포하였고, 세척효과 실험용인 농약 침지액도 같은 농도로 제조하여 사용하였다.

세척제 및 세척실험

농약제거를 위해 사용된 세척제들은 일반 가정에서 쉽게 구할수 있고 조제가 가능한 식초(O사 양조식초, 총산도 6-7%), 소금(S사, NaCl 80%이상), 세제(L사, 계면활성제 17%)등을 사용하였다. 수돗물 세척은 농약을 인위적으로 부착시킨 공시 재료들을 균질화 한후 50 g씩 정칭하여 대조군은 즉시 시험농약들의 양을 분석하였으며, 시험구 시료들은 동일한 방법으로 수돗물 15L에 담아 막대로 저어주면서 시간별(2분, 3분, 4분)로 세척하고 흐르는 수돗물로 20초간 씻고 풍건하여 대조군과 비교하였고, 세척제를 이용한 실험은 위와 같은 방법으로 공시재료를 처리하여 식초액과 소금물은 각각 3%, 5%, 7%로, 세제액은 0.5%, 1%, 2%로 조제하여 3분간 막대로 저어가며 위

와 같이 세척한 후 분석하여 대조군과 비교하였다.

농약 잔류량 분석

농약 잔류량 분석을 위한 전처리는 식품공전의 제10. 일반시험법의 4. 식품 중 잔류농약 분석법 4.1.2.2 다중농약다성분 분석법⁶⁾을 따랐다(Fig. 1). 분석장비는 GC/MSD [Mass selective Detector, Agilenet(HP)사, USA]로 농약 검출여부 확인, GC/ECD[Electron Capture Detector, Agilenet(HP)사, USA]로는 정량 분석하였다(Table 2).

농약 제거(분해)율 계산

농약 제거율은 대상작물에 인위적으로 농약을 처리한 대조군과 재배상태 및 세척액으로 처리한 시료에서 측정 한 농약 잔류량을 비교하여 다음의 계산식에 의거하여 산출하였다. 그리고 농약 Endosulfan은 α -Endosulfan, β -Endosulfan, Endosulfan-sulfate를 각각 정량한 후 합한 수치로 계산하였다.

$$\text{농약 제거율}(\%) = \left(1 - \frac{\text{처리군의 잔류농도}(\text{ppm})}{\text{대조군의 잔류농도}(\text{ppm})}\right) \times 100$$

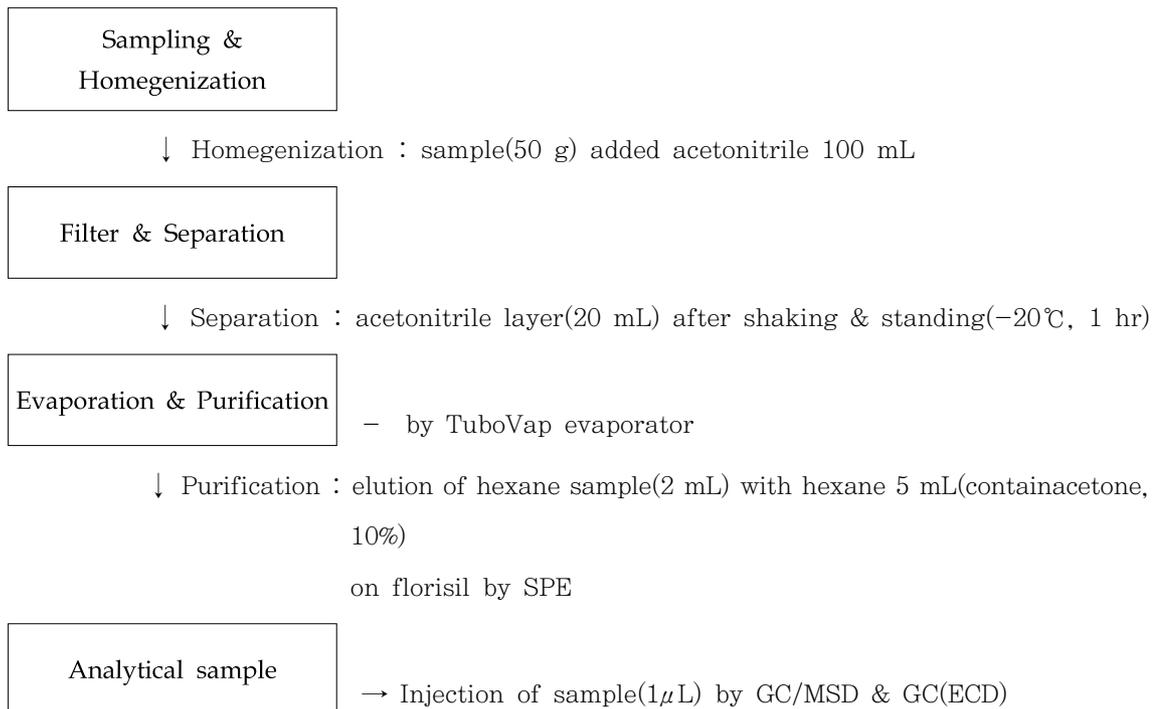


Fig. 1. Schematic diagram of sample preparation method for screening of multi-residue pesticides.

Table 2. Operating conditions of GC(MSD, ECD) for residue analysis of pesticides

	GC / MSD		GC / ECD	
Instruments	Agilent 6890N GC / 5973i MSD		Agilent 6890N GC	
Column	HP-5MS	30 m×0.25 mm×0.25 μm	HP-5	30 m×0.25 mm×0.25 μm
Oven	120℃ (1 min) 5℃ / min 200℃ (1 min) 5℃ / min 270℃ (10 min)		140℃ (1 min) 4℃ / min 200℃ (9 min) 15℃ / min 290℃ (2 min)	
Injector(Inlet) Temp.	250℃		260℃	
Detector(Aux) Temp.	Source : 230℃ Quad. : 150℃		ECD : 280℃	

Table 3. Recovery and detection limit of the analytical method for pesticides in lettuce

Sample	Pesticide	Fortification(mg/kg)	Recovery ± C.V(%)*	Detection limit(mg/kg)
Lettuce	Endosulfan	0.5	91.78±2.8	0.005
	Diniconazole	0.5	89.07±4.1	0.001

*Mean values of triplicate samples with coefficient of variation

결과 및 고찰

분석법의 회수율 및 검출한계

농약이 검출되지 않은 상추에다 Endosulfan 0.5 mg/kg, Diniconazole 0.5 mg/kg을 각각 처리한후 3시간 정도 정치시키고, 상기 분석법에 따라 3반복 실험하여 회수율 시험을 한 결과는 Table 3과 같다. 본 분석법의 회수율은 농약별로 Endosulfan 91.78%, Diniconazole 89.07%, 변이계수는 2.8~4.1%로 잔류농약 분석기준인 70~120%의 회수율 및 10%이내의 변이계수를 만족시켰다. 농약별로 검출한계는 0.005~0.001(mg/kg)로 나타나 본 실험을 수행하는데 적합한 분석법이었다.

상추 재배중 농약의 잔류특성

상추를 시험포장에서 재배하여 살포한 두 농약의 잔류량 변화를 조사한 결과는 Fig. 2에 나타내었다. Endosulfan 분해율은 1일째 5.43%를 비롯해 3일째 19.73%, 5일째 51.32%, 7일째 57.52%, 10일째 66.57%, 15일째 73.04%로 나타났고, Diniconazole은 각각 18.87%, 31.92%, 55.91%, 66.84%, 73.90%, 77.43%로 Endosulfan보다

다소 높은 분해율을 보였다. 이⁷⁾ 등은 Etofenprox 및 Methoxyfenozide 농약이 75%와 90%로 분해되는데 8일과 12일이 소요되었고, 50% 이상 분해되는데는 4일이 소요되었다고 하였다. 상추의 부위별 분해율 차이를 보기 위해 상추를 절반으로 잘라 상단과 하단으로 분리해서 조사한 결과 큰 차이를 보이지 않았으나 엽면적이 다소 많은 상단 부분에서 약간 높은 분해율을 나타내었다. 이⁸⁾ 등도 농약 특성 및 상추잎 특성에 따라 분해율에서 차이를 나타낸다고 보고하였다. 이 조사결과는 재배 포장에서 직접 키우면서 잔류농약의 분해정도 및 일자별 분해 속도를 조사한 결과로 5일째부터 50%이상 분해되는 결과를 보였다. 김⁹⁾ 등도 상추에 Procymidone을 살포하여 반감기를 조사한 결과 1.3~2.6일로 나타났다고 보고하였다. 이로써 최근 사용되는 농약들은 분해 속도가 빠른 농약들이 많아 농산물에 농약을 사용하더라도 농약안전사용기준을 잘 지킨 농산물을 출하시킬 경우 잔류허용기준을 초과하는 일은 없을 것으로 사료 된다.

저장중 농약의 잔류특성

농약 살포 후 시험포장에서 일자별로 수확하여 상온과 냉장조건에서 저장하며 조사한 분해율은 Fig. 3과 같다.

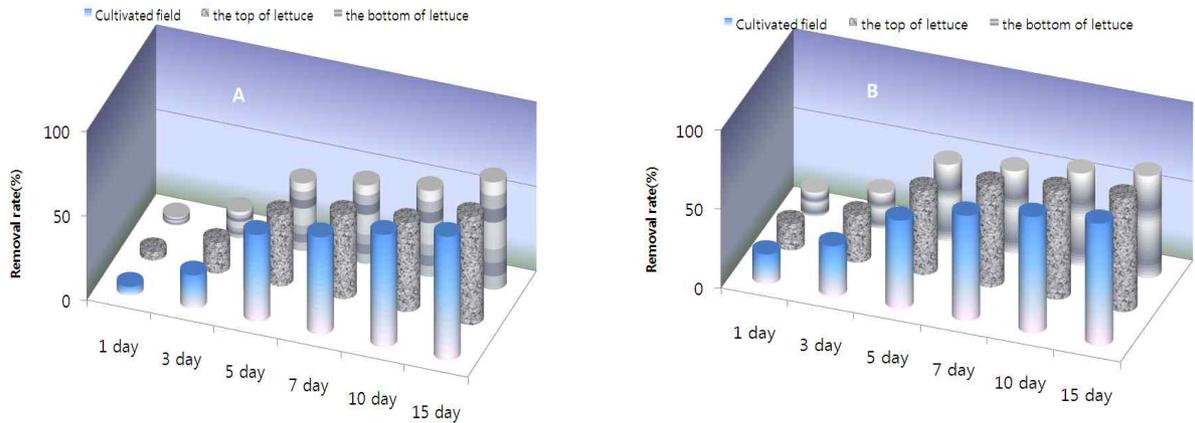


Fig. 2. Removal rates of endosulfan(A) and diniconazole(B) in cultivated field and part of lettuce.

Endosulfan의 1일째 분해율은 상온 저장에서 5.04%, 냉장 저장에서 1.12%, 3일째 16.08%, 2.31%, 5일째 22.65%, 7.09%, 7일째 38.87%, 12.51%, 10일째 42.09%, 12.92%로 많은 차이를 보였고, 15일째는 각각 55.24%, 18.52%로 3배 이상 냉장보관 보다 상온보관에 서 많은 분해율을 나타내었다. Diniconazole은 1일째 상 온 저장에서 15.52%, 냉장 저장에서 5.47%로 Endosulfan보다 많은 분해율을 나타내었고, 5일, 7일, 10일째에서는 2배 정도 차이를 보였다. 그리고 상온에서 보다 냉장 저장시에는 7일이 지난후에도 Endosulfan이 12.51%, Diniconazole이 23.81%로 낮은 분해율을 보였다. Koivistoinen¹⁰⁾ 등은 자두와 사과를 Malathion에 침 지한 후 -18℃에 30일간 보관할 때 각각 47%와 37%의

제거율을 보였다고 하였다. 따라서 저장방법 및 기간에 따 라 상추에서 잔류량에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. 상온과 냉장조건에서의 저장 중 잔류농약의 분해 속도가 매우 느려 저장에 따른 제거효과는 크게 기대하기 어려웠 다. 이는 가정에서 신선한 야채를 섭취하기 위해 일반적으 로 냉장상태로 보관할 경우 농약 분해 속도가 늦어 많은 양의 농약이 잔류할 경우 문제가 되므로 보관기간이 짧더 라도 세척을 한후 보관하는 것이 더 유리할 것으로 사료된 다. 또한 상온 저장상태와 재배 상태에서의 분해율 차이를 살펴보면 7일째 Endosulfan과 Diniconazole이 각각 38.87%와 57.52%, 53.26%와 66.84%로 모두 많은 차이 를 보였는데 이는 비닐하우스의 포장상태에서는 적당한 통 풍과 습도에 의해 대기중으로 확산, 높은 온도와 햇빛에

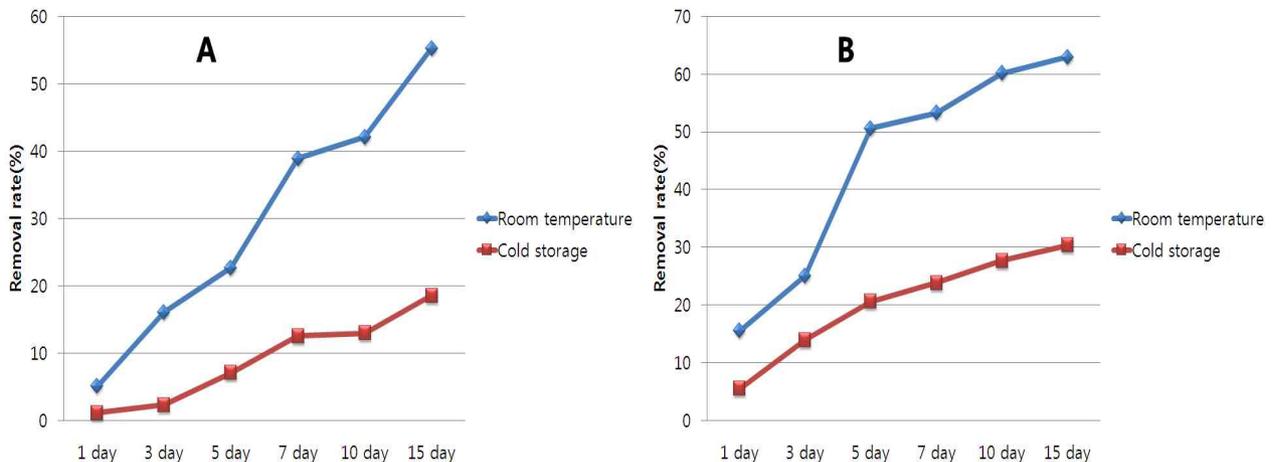


Fig. 3. Removal rates of endosulfan(A) and diniconazole(B) in room temperature and cold storage of lettuce.

의한 광분해, 작물 체내 대사작용에 의하여 농약이 분해되는데 유리한 환경적 요인이 작용한 것으로 추측된다.

세척제 처리에 따른 농약의 제거효과

상추에 인위적으로 농약 2종을 부착시켜 수돗물, 식초액, 소금물, 세제액으로 세척하여 제거율을 조사한 결과는 Fig. 4와 같다. 수돗물을 비롯한 모든 세척액으로 세척한 결과에서 50%이상 제거효과가 있는 것으로 나타났는데 먼저 수돗물 세척에서 시간별로 2분, 3분, 4분간 담가 주어주면서 제거율을 조사했을때 Endosulfan이 각각 51.95%, 52.04%, 53.11%로 나타났고, Diniconazole은 각각 54.40%, 55.17%, 56.45%로 나타났다. 성¹¹⁾ 등도 수돗물을 사용하여 고추 및 고춧잎에서 Bitertanol 농약이 62.6%, 59.1% 제거되었다고 보고하였다. 식초액을 농도별(3%, 5%, 7%)로 제조하여 세척한 결과 Endosulfan이 각각 51.85%, 53.09%, 56.82%로 Diniconazole은 각각 59.99%, 60.44%, 60.95%로, 소금물을 농도별(3%, 5%, 7%)로 세척한 결과 Endosulfan이 각각 52.05%, 53.15%, 55.01%로 Diniconazole은 각각 57.17%, 57.35%, 59.22%의 제거율을 나타내었고, 세제액을 농도별(0.5%, 1%, 2%)로 세척한 결과 Endosulfan이 각각 59.48%, 62.23%, 66.41%로 Diniconazole은 각각 66.54%, 68.79%, 71.87%로 나타났다. Elkins¹²⁾, 김¹³⁾, Valverda¹⁴⁾, 이¹⁵⁾등도 세척에 의한 잔류농약의 분해는 농약의 화학적 성질, 대상작물의 특성 및 세척시간과 방법에 따라 달라진다고 보고하였다. 본 실험에서도 타 세척제보다는 세제액으로 세척한 것에서 높은 제거율을 나타내었다.

전체적으로 처리별 평균 제거효과는 Endosulfan이 세제액(62.71%)>식초액(53.92%)>소금물(52.74%)>수돗물

(52.37%)순으로, Diniconazole에서도 같은 결과를 나타내 세제액(69.07%)>식초액(60.46%)>소금물(57.91%)>수돗물(55.34%)순으로 나타나는데 세제액을 제외한 나머지 세척 조건에서는 큰 차이를 보이지 못했고, 평균적으로 기대치보다 낮은 제거율을 보였다. 이는 세척시 상추 잎이 상하지 않을 정도로 너무 약하게 저어준 결과 상추에 부착되었던 농약이 제거되는데 큰 영향을 미치지 못한 것으로 사료된다. 또한 세척 방법에서 가장 높은 제거율을 보인 것은 2종 농약 모두 세제액 2%에서 각각 66.41%, 71.87%였다. 세제액에서 높은 제거율을 보인 것은 계면활성제의 작용에 의해 잔류된 농약을 물에 용해시킴으로써 상추 잎의 표면장력을 저하시켜 농약을 제거시킨 것으로 보인다. 그리고 Diniconazole이 Endosulfan보다 전체적으로 높은 제거율을 보인 것은 사용한 농약의 제형이 유제인 Endosulfan에 비해 유효성분 함량이 적고, 계면활성제가 포함된 수화제로 물에 더 잘 녹아 제거율에서 차이를 보였던 것으로 사료된다.

요 약

소비자들이 생식으로 많이 섭취하는 상추에 최근 2년간 부적합율이 가장 높았던 살충제인 Endosulfan과 살균제인 Diniconazole을 처리하여 재배 과정 및 저장 중 농약의 잔류특성과 세척제 처리에 의한 제거율을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 재배 중 Endosulfan의 분해율은 1일째 5.43%를 비롯해 3일째 19.73%, 7일째 57.52%, 15일째 73.04%로 나타났고, Diniconazole은 각각 18.87%, 31.92%, 66.84%, 77.43%로 Endosulfan보다 다소 높게 나타났고, 5일째부터 50%이상 분해율을 보였다
2. 재배 중 부위별로 조사한 결과는 Endosulfan 및 Diniconazole 모두다 상단이 하단보다 약간 높은 분해율을 나타내었다.
3. 상온 및 냉장저장 중 5일째 Endosulfan의 분해율은 각각 22.65%, 7.09%, Diniconazole은 각각 50.62%, 20.63%로 나타나 냉장 저장 중 농약 분해율이 상온보다 2~3배 정도 낮게 나타났다.
4. 세척제를 이용한 평균 제거효과는 Endosulfan이 세제액(62.71%)>식초액(53.92%)>소금물(52.74%)>수돗물(52.37%) 순으로, Diniconazole에서도 같은 결과를 나타내 세제액(69.07%) > 식초액(60.46%) > 소금물

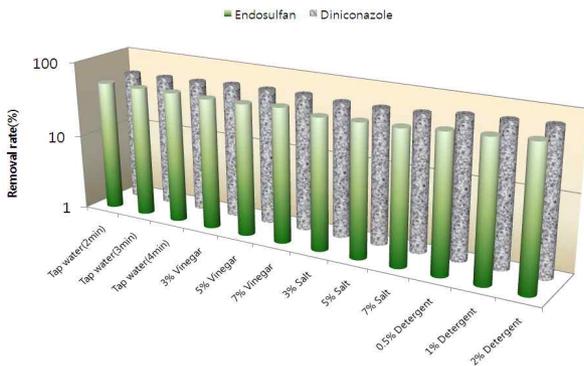


Fig. 4. Removal rates of endosulfan and diniconazole by washing materials of lettuce.

(57.91%) > 수돗물(55.34%) 순으로 타나났고, 세제액을 제외한 나머지 세척 조건에서는 큰 차이를 보이지 못했다.

5. 세척제 중 가장 높은 제거율을 보인 것은 세제액 2%에서 Endosulfan이 66.41%, Dinico-nazole이 71.87%였다.

참고문헌

1. Lee, J. K., Kwon, J. W., Ahn, K. C., Park, J. H. and Lee, J. S. Effect of photosensitization on the diminution of pesticides residues on red pepper. *Korean J. Environ. Agric.* 19, pp.116~121(2000).
2. 최영진, 김세원, 고영수. 과실 및 채소중 유기인계 잔류 농약에 관한 연구, *한국식품위생학회지*, 1(2), pp.181~186(1986).
3. 고복실, 전태환, 정규생, 이성국. 세척방법에 따른 상추 중 유기인 잔류농약의 제거효과, *한국농촌의학회지*, 21(2), pp.159~160(1996).
4. 윤채혁, 박우철, 김장익, 김충효. 초음파 세척기를 이용한 사과와 잔류농약 제거효과, *한국환경농학회지*, 16(3), pp.255~258(1997).
5. 제갈성아, 한영선, 김성애. 딸과 배추의 세척 및 가열에 의한 유기인계 농약의 제거효과, *한국식품과학회지*, 16(5) pp.410~414(2000).
6. 식품의약품안전청 : 식품공전, (2010)
7. 이은영, 노현호, 박영순, 강경원, 김주광, 진용덕, 윤상순, 진충우, 한상국, 경기성. Etofenprox와 Methoxyfenozide의 배추 중 잔류특성, *농약과학회지*, 13(1), pp.13~20 (2009).
8. 이미경, 이서래. 국내 식품 중 유기인계 잔류농약의 위해성 평가, *한국식품과학회지*, 29(2), pp.242~243 (1997).
9. 김영숙, 박주황, 박종우, 이영득, 이규승, 김장익. 상추의 생산단계별 Chlorpyrifos 및 Procymidone의 잔류 허용기준 설정, *한국환경농학회지*, 21(2), pp.149~155 (2002).
10. Koivistoinen, P., Könönen, M., Karinpää, A. and Roine, P. Stability of malathion residues in food processing and storage. *J. Agric. Food Chem.*, 12(6), p.557(1984).
11. Seong, K. Y., Choi, K. I., Jeong, M. H., Hur, J. H., Kim, J. G. and Lee, K. S. Residues and half-lives of bitertanol and tebuconazole in greenhouse-grown peppers. *J. Korean Soc. Appl. Chem.* 47, pp.113~119(2004).
12. Elkins, E. R., and Davis, D. R. Reduction of ethylmethiourea residues in canned spinach. *HortScience*. 24, pp.990~992(1989).
13. Kim, Y. S., Park, J. H., Park, J. W., Lee, K. S. and Kim, J. E. Residue levels of chlorpyrifos and chlorothalonil in apple at harvest. *Korean J. Environ. Agric.* 22, pp.130~136(2003).
14. Valverde, M., Aguilera, A., Rodriguez, M., Bourad, M. and Begrani, M. S-EI. Pesticide residue levels in peppers grown in a greenhouse after multiple applications of pyridaben and tralomethrin. *J Agric. Food Chem.* 50, pp.7303~7307(2002).
15. Lee, H. K., Kim, Y. K. and Park, Y. S. A monitoring survey on pesticide residues in strawberries and cucumbers from plastic film house. *Korean J. Food Hygiene*. 3, pp.193~202 (1988).